

(Translation)

Laying-Open No. 10-2002-0063681

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE (KR)
PATENT GAZETTE (LAYING-OPEN) FOR AN APPLICATION (A)

Int. Cl.
H01M 6/18

Laying-Open No. 10-2002-0063681
Laying-Open Date : August 5, 2002

Patent Application No. : 10-2001-0004262

Filing Date : January 30, 2001

Applicant : BAIK, HONG KOO et. al.

Inventor : BAIK, HONG KOO et. al.

Patent Attorneys : PARK, JANG WON

Date of Request for Examination : Yes

Title of Invention : A THIN FILM ELECTROLYTE AND A METHOD FOR
PREPARING THE SAME

PRIOR ART

The present invention relates to a lithium ion conductive electrolyte and a process for preparing the same. More particularly, the present invention relates to an electrolyte for a thin film cell having at least two network forming agents and a process for preparing the same.

Cell which converts chemical energy to electrical energy has been used widely,

since cell's energy conversion efficiency is high and its structure is simple. Among them, nowadays a lithium cell is one of the cells which are being developed actively in the cell field, a since lithium cell's energy density and electric potential are high. These lithium cells are essentially consisted of a cathode (for example, lithium metal, lithium alloy and graphite which can attach or detach lithium), an anode (for example, LiCoO_2 , Li_2MnO_4 and V_2O_5) and an electrolyte. Among the components of the lithium cell, a component which has the most closely relationship to cell's performance is an electrolyte providing a moving passage of lithium ion.

An example of an electrolyte for a lithium cell includes a liquid electrolyte and a solid electrolyte. A liquid electrolyte has been used widely for a lithium cell and has an advantage of high ion conductivity. However, a liquid electrolyte is not preferable in terms of an environment since it is basically acid solution, and thus it has dangerousness resulting from leak. To solve these problems, a solid electrolyte has been developed. It can be divided largely into a solid polymer electrolyte and a solid oxide electrolyte.

A solid polymer electrolyte is devised based on the fact that a polymer matrix consisting of polyethylene oxide (PEO) has conductivity for a lithium ion, currently a polymer electrolyte having various compositions such as polyacrylonitrile (PAN), polyvinylidene fluoride (PVdF) and polyvinyl chloride (PVC) and the like, has been developed. However, these polymer electrolytes has been limitedly used for thin film cells which their total size is several micrometers, since they are devised assuming that they are used in bulk cell.

A solid oxide electrolyte is in limelight as an electrolyte for a thin film cell, which essentially comprises a network forming agent which forms a framework of a

network, a network modifier which modifies a framework of a network, and further can comprise a network dopant which enhances an adding amount of lithium ion into a network. A representative example of these solid oxide electrolytes includes the electrolyte comprising Li-P-O-N as a constitutive element (See US 5,338,625 and its divisional application Patent US 5,455,126). These electrolytes of '625 and '126 patents comprise Li-P-O as a network forming agent and N as a network modifier which modifies a framework of a network by cutting, polycondensating, and branching a framework of a network and the like, to form a network structure.

However, a development of a solid oxide electrolyte is sit in an early stage in spite of these US patents, thus there is still a need to develop solid polymer electrolytes in the various forms.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PRESENT INVENTION

OBJECTS OF THE PRESENT INVENTION

It is an object to provide a new solid oxide electrolyte.

It is another object to provide a solid electrolyte comprising at least two network forming agents.

It is another object to provide a 5-membered solid electrolyte of Li-P-O-X-Y.

It is another object to provide a 5-membered solid electrolyte of Li-P-O-Si-N.

It is another object to a process for preparing the electrolytes above mentioned.

These objects of the present invention can be accomplished by providing an electrolyte which is stable at an electrode and an interface by controlling physical properties of an electrolyte's components to change a binding force and a binding

structure among components, and forming a stable network structure having high lithium ion conductivity, low electron conductivity and structural stability.

CONSTITUTION OF THE PRESENT INVENTION

The present invention relates to a lithium ion conductive electrolyte and a process for preparing the same. More particularly, the present invention relates to an electrolyte for a thin film cell having at least two network forming agents and a process for preparing the same. Preferably, the present invention relates to 5-membered electrolyte for thin film cell containing Li-P-O-X-Y.

In this case, one of X and Y is a material which forms a framework of a network and the other is a material which modifies the framework of a network to form a network structure. An example of a material which forms a framework of a network includes Si, B and S, and they can be supplied as a compound such as SiO_2 , B_2O_3 , GeS_2 , As_2S and the like. An example of a material which modifies the framework of a network to form a network structure includes Ag, N and S, and they can be supplied as a compound such as Ag_2O , Li_2S and Li_3N and the like.

An embodiment of the present invention is a lithium ion conductive electrolyte comprising five atoms of Li, P, O, Si and N. In this case, Li, P, O and Si are materials which form a framework of a network, and N is a material which modifies the framework of a network to form a network structure. That is, the electrolyte is the 5-membered electrolyte having Li-P-O and Li-Si-O, i.e., two network forming agents and N as network modifying agent.

A process for preparing the thin film electrolyte of the present invention comprises a step of forming a target which is capable of providing Li, P, O, Si; and a

step of carrying out sputtering under high vacuum N_2 atmosphere to form the electrolyte containing five atoms of Li, P, O, Si and N.

Forming the target which is capable of providing Li, P, O, Si is carried out by, but not limited, locating Si or SiO_2 mosaic target on Li_3PO_4 target, or forming $Li_3PO_4:Li_2SiO_3$ composite target containing Li_3PO_4 and Li_2SiO_3 composite.

Sputtering can be carried out by various methods. Representative examples include N_2 reactive RF sputtering, e-beam evaporator and IBRD (Ion Beam Assisted Deposition) and the like.

The electrolyte of the present invention is maintained in the form of amorphous form by a low temperature process, and as a result, the electrolyte has high charge carrier concentration, high vacancy or interstitial site concentration, and high ion conductivity resulting from low ion moving activation energy. Further, the electrolyte exhibits physically and chemically stable characteristics, since added X and Y materials contribute to structural stabilization of a network and improve a binding force, a binding characteristics, a relative intensity of binding among each elements, and reactivity to a lithium ion. Therefore, the electrolyte of the present invention can be used in various applications such as a miniature sensor as well as a thin film cell.

EXAMPLE

The following examples represent preferred embodiments of the present invention in detail, but are not intended to be limiting.

Example 1

Process for preparing a thin film electrolyte

(a) Preparation of Li_3PO_4 target which Si target is mosaicked.

20 g of Li_3PO_4 powders (Japan high purity chemical, purity: 99.95% or more) were compressed to prepare a disc form of 2 inches. The compressed disc was elevated to 900°C at an elevation rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$, and heat treated at the temperature for 3 hours to prepare Li_3PO_4 target. Si wafer was cut at a size of 0.7 cm X 0.7 cm to prepare Si targets, and four, five and six Si targets of the resulting Si targets were located independently on the Li_3PO_4 target to prepare Li_3PO_4 target which Si targets are mosaicked. FIG. 1 represents Li_3PO_4 target which five Si targets (2) were located on Li_3PO_4 target (1).

(b) Preparation of thin film electrolyte

A vacuum in a chamber was exhausted to 2×10^{-6} torr, and a vacuum in a chamber was maintained to 5×10^{-3} by adjusting exhaust valve while injecting N_2 gas (purity: 99.9999%) at a rate of 5 sccm into the chamber. Thereafter, sputtering power was set 75 W, and a substrate was rotated during the sputtering. RF sputtering was carried out for 10 hours to prepare a thin film electrolyte containing Li-P-O-Si-N.

Example 2

Determination of ion conductivity

To determine ion conductivity of a thin film electrolyte, a sandwich cell in the form of Pt/thin film electrolyte/Pt was prepared by depositing lower Pt electrode, thin film electrolyte and top Pt electrode sequentially in this order on a Al_2O_3 substrate under same deposition condition as example 1. An impedance of the cell prepared as described above was determined from 1M hz to 10 hz by applying perturbation of 10 mV at OCV (Open Circuit Voltage) of the cell with IM6e (Zahner, Germany). The results were represented in FIG. 2 and FIG.3. FIG. 2 represents the impedance results, wherein four

Si mosaic targets of 0.7 cm X 0.7 cm were located on a Li_3PO_4 target in the form of 2 inches disc. Also, FIG. 3 represents the impedance results, wherein five Si mosaic targets of 0.7 cm X 0.7 cm were located on a Li_3PO_4 target in the form of 2 inches disc. Determined ion conductivities of the thin film electrolyte were 1.8×10^{-5} and 2.1×10^{-5} respectively, and when targets are six, ion conductivity was 1.6×10^{-5} s/cm (conductivity = 1/resistance).

Example 3

Determination of available voltage region

Available voltage region of a sandwich cell was determined by using linear sweep voltage method, when the sandwich cell was in the form of Pt/thin film electrolyte/Pt, and the thin film electrolyte was prepared by locating five Si mosaic targets of 0.7 cm X 0.7 cm on a Li_3PO_4 target in the form of 2 inches disc. A charger-discharger of Wonatech was used. An electric current which flows into the cell while elevating a voltage at a rate 10 mV/min, and the results were shown in the FIG. 4. As shown in the FIG. 4, the thin film electrolyte of the present invention had a maximum available voltage region of about 5.5 V.

Example 4

The thin film electrolyte was prepared in the same manner as example 1, except for using SiO_2 target in place of Si target. Ion conductivity of the thin film electrolyte was about 1×10^{-5} s/cm to 2×10^{-5} s/cm, and maximum available voltage also was almost identical to that of the thin film electrolyte which was prepared by using Si target.

Example 5

Preparation of thin film electrolyte with $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{:Li}_2\text{SiO}_3$ composite target

Highly pure Li_3PO_4 powders and Li_2SiO_3 powders were mixed at a weight ratio of about 0.9 to 0.5:0.1 to 0.5 to form a mixture, and then the mixture was compressed to prepare a disc form of 2 inches. The compressed disc was elevated to 900°C at an elevation rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$, and heat treated at the temperature for 3 hours to prepare $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{:Li}_2\text{SiO}_3$ composite target. A vacuum in a chamber was exhausted to 2×10^{-6} torr, and a vacuum in a chamber was maintained to 5×10^{-3} torr by adjusting exhaust valve while injecting N_2 gas (purity: 99.9999%) at a rate of 5 sccm into the chamber. Thereafter, sputtering power was set 75 W, and a substrate was rotated during the sputtering. RF sputtering was carried out for 10 hours to prepare a thin film electrolyte containing Li-P-O-Si-N.

Ion conductivity of the thin film electrolyte prepared in such manner was determined, and the results were shown in FIG.3. As shown in FIG. 5, ion conductivity of the thin film electrolyte using $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{:Li}_2\text{SiO}_3$ composite target was about 5×10^{-7} to 2×10^{-6} s/cm.

As shown in the examples as mentioned above, the thin film electrolyte of the present invention has excellent ion conductivity and high maximum available voltage. Further the examples are described for the thin film electrolyte comprising Li-P-O-Si-N, however it is obvious to the skilled persons in the art that the examples can be applied to various network forming agents and modifiers.

THE EFFECT OF THE PRESENT INVENTION

The lithium ion conductive electrolyte has several advantages compared with prior electrolytes as follows: its cyclic characteristic and stability are excellent; its reactivity with an electrode is low; and it is stable in spite of a continuing charge-

discharge and it has long cycle life property. Because of these characteristics, the lithium ion conductive electrolyte can be used in various applications such as thin film cell and miniature sensor and the like before footlights as a next generation cell.

Further, the present invention has augmentation of nation interests, development of domestic industries, development of related techniques and prior occupation of techniques in applied applications such as a thin film cell being developed worldwide, since the electrolyte of the present invention can be prepared with thin film deposition techniques which has been developed in domestic prominent industries, and an outflow of a foreign currency and a subordination of techniques causing transfers of preparation processes, facilities and techniques from foreign countries can be avoid.

WHAT IS CLAIMED:

1. An electrolyte containing atoms consisting of Li, P, O, X and Y, characterized in that one of X and Y is a material which forms a framework of a network and the other is a material which modifies the framework of a network to form a network structure, the material which forms a framework of a network is selected from the group consisting of Si and B, and the material which modifies the framework of a network to form a network structure is selected from the group consisting of Ag and N.
2. (Deleted)
3. (Deleted)
4. The electrolyte according to claim 1, characterized in that the material which forms a framework of a network is Si, and the material which modifies the framework of a network is N.
5. A process for preparing the electrolyte containing five atoms of Li, P, O, Si and N according to claim 4, comprising the following steps:
 - (a) forming a target which is capable of providing Li, P, O;
 - (b) carrying out sputtering under high vacuum N₂ atmosphere.

6. The process according to claim 5, forming the target which is capable of providing Li, P, O, Si is carried out by locating Si or SiO₂ mosaic target on Li₃PO₄ target, or forming Li₃PO₄:Li₂SiO₃ composite target containing Li₃PO₄ and Li₂SiO₃ composite.

7. A thin film cell or miniature sensor comprising the electrolyte according to any one of claims 1 to 4.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
H01M 6/18

(11) 공개번호 특2002- 0063681
(43) 공개일자 2002년08월05일

(21) 출원번호 10- 2001- 0004262
(22) 출원일자 2001년01월30일

(71) 출원인
백홍구
서울 강남구 압구정2동 현대아파트 95동 202호
이성만
강원 춘천시 퇴계동 그린타운 168- 201
배준현
서울특별시 동작구 사당2동 우성아파트 303동 1406호

(72) 발명자
백홍구
서울 강남구 압구정2동 현대아파트 95동 202호
이성만
강원 춘천시 퇴계동 그린타운 168- 201
배준현
서울특별시 동작구 사당2동 우성아파트 303동 1406호
이승주
서울특별시강북구수유5동408- 18
김우진
서울특별시강남구삼성동4- 3진흥푸른솔아파트502호
정상현
부산광역시금정구구서2동167- 33

(74) 대리인 박장원

심사청구 : 있음

(54) 박막 전해질 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 리튬 이온 전도 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 둘 이상의 네트워크 형성제를 갖는 박막 전지용 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 바람직하게는, Li- P- O- X- Y, 즉 5개의 원자를 함유하는 5원계 박막 전지용 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 여기서 X와 Y 중 어느 하나는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, 다른 하나는 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질이다. 본 발명의 구체예에 따르면, Li- P- O 및 Li- Si- O, 즉 두 개의 네트워크 형성제를 갖고, N을 네트워크 개질제로 갖는 5원계 박막 전지용 전해질이 바

람직한 결과를 제공하였다.

대표도

도 4

색인어

박막 전지용 전해질, 네트워크 형성제, 네트워크 개질제.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 Li_3PO_4 타겟 상에 Si 타겟이 모자이크된 형태를 도시한 것이다.

도 2 내지 도 3은 본 발명의 박막 전해질에 대한 임피던스를 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 박막 전해질에 대한 전압의 함수로서의 흐르는 전류를 도시한 것이다.

도 5는 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 복합 타겟을 이용한 박막 전해질에 대한 임피던스를 측정한 결과를 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 박막 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 둘 이상의 네트워크 형성제를 갖는 박막 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

화학적 에너지를 전기적 에너지를 변화시키는 전지는 에너지 변환 효율이 높고 간편한 구조로 인해 널리 사용되어 왔다. 그 중에서 리튬 전지는 에너지 밀도가 높고 높은 전위를 갖고 있음으로 인해 오늘날 전지 분야에서 가장 연구가 활발히 진행되고 있는 것 중의 하나이다. 이러한 리튬 전지는 기본적으로 음극(예: 리튬금속, 리튬 합금, 및 리튬을 탈삽입시킬 수 있는 흑연), 양극(예: LiCoO_2 , Li_2MnO_4 및 V_2O_5) 및 전해질로 구성되어 있다. 그 중에서 오늘날 전지의 성능과 가장 밀접한 관계를 가지고 있는 것은 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 전해질이다.

리튬 전지용 전해질의 예로는 액체 전해질 및 고체 전해질을 들 수 있다. 액체 전해질은 종래 리튬 전지에 널리 사용된 전해질로서, 높은 이온 전도도를 나타낸다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 이것은 기본적으로 산 용액으로서 환경적으로 바람직하지 못하며, 누수에 따른 위험성을 내포하고 있다는 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 제시된 것이 고체 전해질이며, 이것은 크게 고체고분자 전해질과 고체 옥사이드 전해질로 대별할 수 있다.

고체 고분자 전해질은 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 이루어진 고분자 매트릭스가 리튬 이온에 대한 전도성을 갖는다는 발견에 기초하여, 현재 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 및 폴리비닐클로라이드(PVC) 등과 같은 다양한 조성의 고분자 전해질이 개발 중에 있다. 그러나, 이러한 고체 고분자 전해질은 기본적으로 벌크 전지에 사용되는 것을 전제로 한 것으로서, 전체 전지의 크기가 수 μm 에 불과한 박막 전지용 전해질로는 그 사용이 제한되어 있다.

고체 옥사이드 전해질은 새롭게 각광받고 있는 박막 전지용 전해질로서, 네트워크의 골격을 형성하는 네트워크 형성제 및 네트워크의 골격을 개질시키는 네트워크 개질제(network modifier)를 기본적으로 포함하고, 추가로 네트워크에 리튬이온의 첨가량을 증진시키는 네트워크 도핑제(network dopant)를 포함할 수 있다. 이러한 고체 옥사이드 전해질의 대표적 예로는 Li-P-O-N을 구성요소로 포함하고 있는 미국특허 제5,338,625호 및 그의 분할 출원인 미국특허 제5,455,126호를 들 수 있다. 상기 '625 및 '126 특허는 네트워크의 골격을 형성하는 네트워크 형성제로 Li-P-O를 갖고, 네트워크 골격의 절단, 축중합, 브랜칭(branching) 등에 의해 네트워크의 골격을 개질시켜 그물구조를 형성하는 네트워크 개질제(network modifier)로 N을 갖고 있다.

그러나, 상기의 미국특허에도 불구하고, 고체 옥사이드 전해질에 대한 개발은 아직 초기 단계에 머무르고 있으며, 다양한 형태의 고분자 옥사이드 전해질의 개발이 요청되고 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 목적은 새로운 고체 옥사이드 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 두 개 이상의 네트워크 형성제를 갖는 고체 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 Li-P-O-X-Y의 5원계 고체 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 Li-P-O-Si-N의 5원계 고체 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

상기한 본 발명의 목적들은 전해질 구성원소간의 물성을 제어하여 구성 성분들간의 결합력과 결합 구조를 변화시켜, 높은 리튬 이온 전도도, 낮은 전자전도도 및 구조적으로 안정한 그물구조를 형성하여 전극과 계면에서 안정한 전해질을 제공함에 의해 성취될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 박막 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 둘 이상의 네트워크 형성제를 갖는 박막 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 바람직하게는, Li-P-O-X-Y, 즉 5개의 원자를 함유하는 5원계 박막 전해질에 관한 것이다.

상기 X 및 Y 중 어느 하나는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, 다른 하나는 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질이다. 네트워크의 골격을 형성하는 물질의 예로는 Si, B 및 S를 들 수 있고, 이들은 SiO_2 , B_2O_3 , GeS_2 , As_2S_3 등의 화합물에 의해 공급될 수 있다. 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질의 예로는 Ag, N 및 S를 들 수 있으며, 이들은 Ag_2O , Li_2S 및 Li_3N 등의 화합물에 의해 공급될 수 있다.

본 발명의 구체예에는 Li, P, O, Si 및 N의 5개의 원소를 함유하는 리튬 이온 전도 전해질이 개시되어 있다. 여기서, Li, P, O, Si는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, N은 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질이다. 즉, 상기 전해질은 Li-P-O 및 Li-Si-O, 즉 두 개의 네트워크 형성제를 갖고, N을 네트워크 개질제로 갖는 5원계 전해질이다.

상기 박막 전해질을 제조하는 방법은 Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟을 형성하고, 고진공 10^{-2} 분위기 하에서 스퍼터링을 수행하여 Li, P, O, Si 및 N의 5개의 원소를 함유하는 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟의 형성은 Li_3PO_4 타겟 상에 Si 또는 SiO_2 모자이크 타겟을 위치시킴에 의해, 또는 Li_3PO_4 및 Li_2SiO_3 의 복합물을 함유하는 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 복합 타겟을 형성시킴에 의해 성취될 수 있으며, 또한 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

스퍼터링은 다양한 방법에 의해 수행될 수 있다. 그 예로는 N_2 반응성 RF 스퍼터링, e- 빔 증발기(e- beam evaporator) 및 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition) 등을 들 수 있다.

본 발명에 따른 전해질은 저온 공정에 의해 비정질 형태를 유지하며, 이것에 의해 높은 전하 이동체(charge carrier) 농도, 높은 베이컨시(vacancy) 또는 틈새 자리(interstitial site) 농도, 낮은 이온 이동 활성화 에너지에 의해 높은 이온 전도도를 갖는다. 본 발명의 전해질은 또한 첨가된 X 및 Y 물질이 네트워크의 구조적 안정화에 기여하여, 각 원소간의 결합력, 결합 특성, 결합의 상대적 강도, 리튬 이온과의 반응성을 향상시켜 구조적 및 화학적으로 안정한 특성을 나타낸다. 따라서, 상기의 전해질은 박막 전지 뿐만 아니라 초소형 센서와 같은 여러 응용 분야에 사용될 수 있다.

실시에

이하, 아래의 실시예를 들어 본 발명의 보다 자세히 기술할 것이나, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시에 1

박막 전해질의 제조 방법

a) Si 타겟이 모자이크 된 Li_3PO_4 타겟 제작

Li_3PO_4 분말(일본고순도화학, 순도: 99.95% 이상) 20 g을 압착하여 2 인치 디스크 형태로 제작하였다. 압착된 디스크를 $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $900^\circ C$ 로 승온시킨 후, 상기 온도에서 3시간 동안 열처리하여 Li_3PO_4 타겟을 제작하였다. Si 웨이퍼를 $0.7\text{ cm} \times 0.7\text{ cm}$ 크기로 잘라 Si 타겟을 제조하고, 이것을 상기 Li_3PO_4 타겟 상에 4, 5, 및 6개 각각 위치시켜 Si 타겟이 모자이크 된 Li_3PO_4 타겟을 제조하였다. 도 1은 Li_3PO_4 타겟(1) 상에 Si 모자이크 타겟(2)이 5개 위치하는 경우를 도시한 것이다.

b) 박막 전해질의 제작

챔버 내 진공을 2×10^{-6} torr까지 배기하고, 챔버에 N_2 가스(순도: 99.9999%)를 5sccm으로 넣어주면서 배기 밸브를 조절하여 챔버내의 진공이 5×10^{-3} torr가 유지되도록 하였다. 그 후, 스퍼터링 파워를 75W가 되도록 하고, 스퍼터링을 수행하는 동안 기판을 회전시키면서, RF 스퍼터링을 10시간 동안 실시하여, Li- P- O- Si- N을 함유하는 박막 전해질을 제작하였다.

실시에 2

이온 전도도의 측정

박막 전해질의 이온 전도도를 측정하기 위해, 실시예 1과 동일한 증착 조건 하에서, Al_2O_3 기판 상에 하부 Pt 전극, 박막 전해질, 상부 Pt 전극 순으로 순차 증착시켜 Pt/박막 전해질/Pt 형태의 샌드위치 셀을 제작하였다. 상기와 같이 제조된 셀의 임피던스는 독일 Zahner사의 IM6e를 사용하였으며, 상기 셀의 OCV(Open Circuit voltage)에서 10 mV의 섭동(perturbation)을 가해 1M hz부터 10 hz까지 측정하였으며, 그 결과를 도 2 내지 3에 나타내었다. 도 2는 2 인치 디스크 형태의 Li_3PO_4 타겟 상에 $0.7\text{ cm} \times 0.7\text{ cm}$ 크기의 Si 모자이크 타겟이 4개 위치할 때의 임피던스를 나타낸 것이고, 도 3은 2인치 디스크 형태의 Li_3PO_4 타겟 상에 $0.7\text{ cm} \times 0.7\text{ cm}$ 크기의 Si 모자이크 타겟이 5개 위치할 때의 임피던스를 나타낸 것이다. 측정된 상기 박막 전해질의 이온 전도도는 각각 1.8×10^{-5} 및 2.1×10^{-5} 이었으며, 타겟이 6개일 경우에는 1.6×10^{-5} s/cm 이었다 (전도도 = $1/\text{저항}$).

실시에 3

사용 가능한 전압 영역의 측정

실시에 2 중에서 2인치 디스크 형태의 Li_3PO_4 타겟 상에 $0.7\text{ cm} \times 0.7\text{ cm}$ 크기의 Si 모자이크 타겟을 5개 위치시켜 얻어진 박막 전해질을 포함하는 Pt/박막 전해질/Pt 형태의 샌드위치 셀을 사용하여 선형 스위프 전압법(linear sweep voltage method)으로 사용 가능한 전압 영역을 측정하였다. Wonatech 사의 충방전기를 사용하였다. 10 mV/min 의 속도로 전압을 승압시키면서 셀에 흐르는 전류를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 박막 전해질은 약 5.5 V 의 최대 사용 전압 영역을 가졌다.

실시에 4

Si 타겟 대신에 SiO_2 타겟을 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 박막 전해질을 제조하였다. 이러한 방식으로 제조된 박막 전해질의 이온 전도도는 약 $1 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ - $2 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 를 나타내었으며, 최대 사용 전압도 Si 타겟과 거의 동일한 결과를 제공하였다.

실시에 5

$\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 복합 타겟을 이용한 박막 전해질의 제작

고순도의 Li_3PO_4 분말과 Li_2SiO_3 분말을 약 0.9- 0.5:0.1- 0.5의 중량비로 혼합하여 복합물을 형성한 후, 상기 복합물을 압착하여 2인치 디스크 형태로 제작하였다. 압착된 디스크를 5°C/min 의 승온 속도로 900°C 로 승온시킨 후, 상기 온도에서 3시간 동안 열처리하여 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 복합 타겟을 제작하였다. 챔버 내 진공을 $2 \times 10^{-6}\text{ torr}$ 까지 배기하고, 챔버에 N_2 가스(순도: 99.9999%)를 5 sccm 으로 넣어주면서 배기 밸브를 조절하여 챔버내의 진공이 $5 \times 10^{-3}\text{ torr}$ 가 유지되도록 하였다. 그 후, 스퍼터링 파워를 75 W 가 되도록 하고, 스퍼터링을 수행하는 동안 기판을 회전시키면서, RF 스퍼터링을 10시간 동안 실시하여, Li- P- O- Si- N을 함유하는 박막 전해질을 제작하였다.

상기 방식으로 제조한 박막 전해질을 사용하여 이온 전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 5는 $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 복합 타겟을 이용한 박막 전해질의 이온 전도도가 약 5×10^{-7} 내지 $2 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ 정도를 갖는다는 것을 나타낸다.

상기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 박막 전해질은 뛰어난 이온 전도도와 높은 최대 사용 전압을 갖는다. 또한, 상기 실시예는 Li- P- O- Si- N을 포함하는 박막 전해질에 대해서 기술되어 있으나, 상기 실시예를 다양한 네트워크 형성제 및 개질제에 적용하는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

발명의 효과

본 발명의 리튬 이온 전도 전해질은 기존의 전해질에 비해 사이클 특성 및 안정성이 우수하고, 전극과의 반응성이 낮으며, 계속적인 충방전에도 안정하여 오랜 사이클 수명을 갖는다. 이러한 물성으로 인하여 차세대 전지로 각광받고 있는 박막 전지 및 초소형 센서 등과 같은 여러 응용 분야에 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 전해질은 국내 우수 기업에서 축적된 박막 증착 기술을 응용하여 제조될 수 있음으로, 기존의 전해질이 해외로부터 제작 공정, 설비 및 기술을 이전해 음으로 발생하는 외화 유출 및 기술을 종속화로부터 벗어날 수 있기 때문에 국익의 증대화 국내 산업의 발전 및 관련 기술의 발전과 세계적으로 개발되고 있는 박막 전지 등의 응용 분야 기술을 선점할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

Li, P, O, X 및 Y로 구성되는 원자를 함유하고, 상기 X 및 Y 중 어느 하나는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, 다른 하나는 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질인 5원계 박막 전해질.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 네트워크의 골격을 형성하는 물질이 Si, B 및 S로 구성되는 군에서 선택되는 것이 특징인 전해질.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 네트워크의 골격을 개질시켜 그물구조를 형성하는 물질이 Ag, N 및 S로 구성되는 군에서 선택되는 것이 특징인 전해질.

청구항 4.

제1항에 있어서, 네트워크의 골격을 형성하는 물질이 Si이고, 네트워크의 골격을 개질시키는 물질이 N인 것이 특징인 전해질.

청구항 5.

a) Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟을 형성하고, b) 고진공 N_2 분위기 하에서 스퍼터링을 수행하여 Li, P, O, Si 및 N의 5개의 원소를 함유하는 제4항에 따른 전해질을 제조하는 방법.

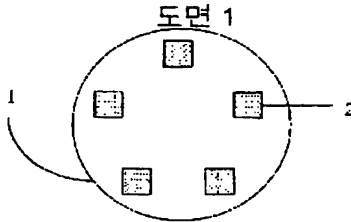
청구항 6.

제5항에 있어서, Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟의 형성이 Li_3PO_4 타겟 상에 Si 또는 SiO_2 모자이크 타겟을 위치시킴에 의해, 또는 Li_3PO_4 및 Li_2SiO_3 의 복합물을 함유하는 $Li_3PO_4:Li_2SiO_3$ 복합 타겟을 형성시킴에 의해 성취되는 방법.

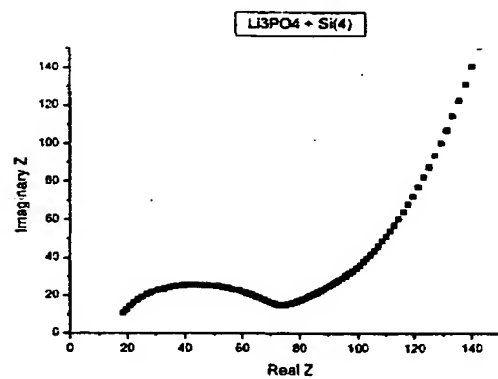
청구항 7.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전해질을 포함하는 박막 전지 또는 초소형 센서.

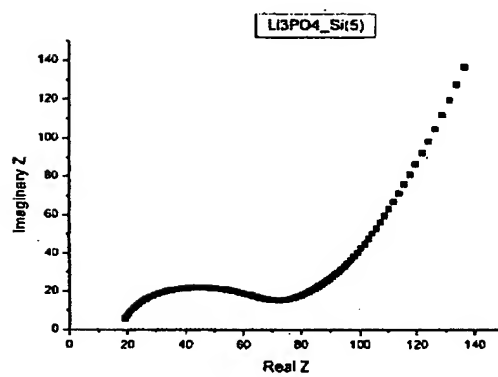
도면



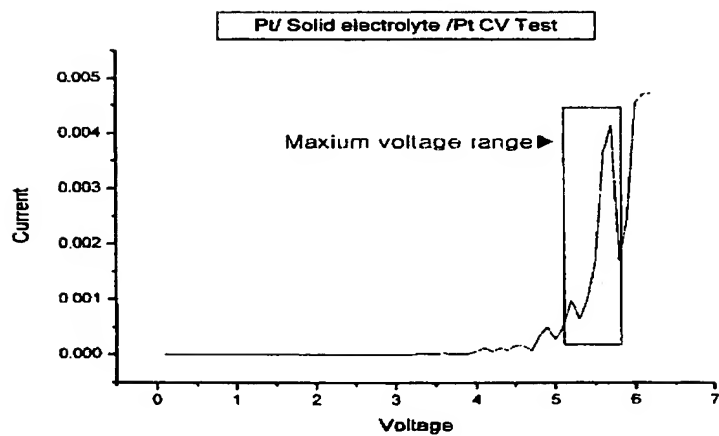
도면 2



도면 3



도면 4



도면 5

